

Q66055

Note

This application is regarding a secondary electric cell, the purport of which is described in Claim 1. However, as electrode activated material, this secondary electric cell and capacitor using indole high-molecular weight chemicals have already been made public in the Korean Registered Patent No. 374679 (Feb. 20, 2003), and therefore could have easily been invented by someone in this field based on the above Cited Literature.

[Attachment]

Attachment 1. Korean Registered Patent Publication No. 0374679 (March 4, 2003), 1 copy. End.

RECEIVED
SEP 02 2003
GROUP 1700

10-0374679

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁸ H01M 10/40	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2003년 03월 04일 10-0374679 2003년 02월 20일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 (30) 우선권주장 (73) 특허권자	10-2000-0041549 2000년 07월 20일 99-207499 1999년 07월 22일 일본(JP) 엔이씨 도킨 가부시끼가이샤	(65) 공개번호 (43) 공개일자 특2001-0015378 2001년 02월 26일
(72) 발명자	일본 미야기켄 센다이시 다이하꾸쿠 고리야마 6조메 7-1 가네코 시나코 일본도오쿄도미나토구시바5초메 7방1고닛뽕덴끼가부시끼가이샤나미 니시야마도시히코 일본도오쿄도미나토구시바5초메 7방1고닛뽕덴끼가부시끼가이샤나미 후지와라 마사키 일본도오쿄도미나토구시바5초메 7방1고닛뽕덴끼가부시끼가이샤나미 하라다 가쿠 일본도오쿄도미나토구시바5초메 7방1고닛뽕덴끼가부시끼가이샤나미 구로사끼 마사토 일본도오쿄도미나토구시바5초메 7방1고닛뽕덴끼가부시끼가이샤나미 특허법인코리아나	
(74) 대리인		

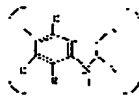
심사관 : 이우석

(54) 인돌 고분자 화합물을 사용한 2차 전지 및 커패시터

요약

본 발명에 따르면, 산성 환경에서 높은 반응성과 높은 안정성을 갖는 고분자 화합물을 전극 활성 물질로서 사용하여, 높은 기전력과 높은 사이클 특성을 갖고, 빠른 충전 및 방전이 가능한 2차 전지 및 커패시터를 제공한다. 2차 전지 및 커패시터는 전극 활성 물질로서 인돌 고분자 화합물을 함유한다. 고분자 화합물은 전하 캐리어로서 프로톤을 10^{-3} 내지 10^{-1} mol/l 사용하며, 하기 화학식 1로 나타내어지는 구성 단위를 갖는다:

화학식 1



[식중, R은 동일 또는 상이할 수 있는 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록실기, 카르복실기, 술폰기, 황산기, 니트로기, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 알콕실기, 아미노기, 알킬티오기 및 아릴티오기를 나타내고, R의 하나 이상은 수소 원자 이외의 치환체이다.]

도면도

도 1

도 2

도면의 간단한 설명

본 발명은 상세한 설명 및 첨부된 도면으로부터 더욱 완전히 이해될 것이며, 도면의 간단한 설명은 다음과 같다:

도 1은 본 발명의 2차 전지 또는 커패시터의 단면도이다.

도 2는 인돌 고분자 화합물의 산성 수용액에서의 시클릭 볼타모그램(cyclic voltamogram)이다.

도 3은 실시예 1의 2차 전지의 방전 곡선이다.

- 도 4 는 실시예 1 내지 3 의 2차 전지의 10 mA/cm² 에서의 방전 곡선이다.
 도 5 는 폴리비닐렌의 40 % 황산 수용액 중에서의 시클릭 볼타모그램이다.
 도 6 은 비교예 1 및 2 의 2차 전지의 10 mA/cm² 에서의 방전 곡선이다.
 도 7 은 실시예 4 및 비교예 3 의 커패시터의 방전 곡선이다.

* 도면 부호에 대한 설명 *

- 1, 1' : 집전체
 2 : 애노드 재료
 3 : 세퍼레이터
 4 : 캐소드 재료
 5 : 가스켓

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 2차 전지 및 커패시터에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 본 발명은 전극 활성 물질로서 인돌 고분자 화합물을 사용하고, 그의 전하 캐리어로서 프로톤을 도입한 2차 전지 및 커패시터에 관한 것이다.

인돌을 도입한 발명으로서, 일본 특허 JP 5-148320A 호는 인돌 단량체를 화학적-산화 중합하는 것에 의해 폴리인돌을 수득하는 방법과, 이에 의해 중합된 고분자를 함유하는 전도성 소자를 개시하고 있다. 그러나, 인돌은 폴리인돌로 한정되어 있고, 전도성 소자의 용도가 전도성 필름 및 일렉트로크로믹 소자(electrochromic device)로 한정되어 있다.

한편, 문헌 [Electrochemical synthesis of polyindole and its evaluation for rechargeable battery applications] 에는, Zn/ZnSO₄/폴리인돌로 구성된 전지가 기재되어 있다. 그러나 이러한 전지는 중성의 전해액을 사용하며, 중성의 전해액 중의 전지의 반응은 도판트 음이온의 도핑 및 탈-도핑에 수반되는 반응이어서, 도판트 음이온의 크기가 크고 이동성이 낮기 때문에, 빠른 충전 및 방전을 수행하기에는 불리하다.

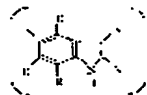
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 산성 분위기 하에서, 높은 안정성과 높은 반응성을 갖는 고분자 화합물을 전극 활성 물질로서 사용하고, 높은 기전력과 높은 사이클 특성을 만족하고, 또한 빠른 충전 및 방전이 가능한 2차 전지 및 커패시터를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따르면, 전극 활성 물질로서 인돌 고분자 화합물을 포함하는 2차 전지 및 커패시터가 제공된다. 고분자 화합물은 전하 캐리어로서 프로톤을 10⁻³ 내지 18 mol/l 사용하며, 하기 화학식 1로 나타내어지는 구성 단위를 갖는다:

[화학식 1]



[식중, 각각의 R은 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록실기, 카르복실기, 술폰기, 황산기, 니트로기, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 알콕실기, 아미노기, 알킬티오기 및 아릴티오기 등을 나타낸다]. R은 서로에 대해 동일 또는 상이할 수 있다. R의 하나 이상은 수소 원자가 아닌 치환체를 갖는다. 또한, 2 이상의 R은 고분자를 형성하기 위한 결합에 사용된다. 상기 결합은 이중 결합일 수 있다.

본 발명의 다른 특성 및 이점은 하기의 바람직한 구현예의 기술로부터 명백해질 것이다.

본 발명의 2차 전지 또는 커패시터의 구조를 도 1에 나타내었다. 상기 2차 전지 또는 커패시터는 집전체 1 위에 형성된 애노드 재료 2, 집전체 1' 위에 형성된 캐소드 재료 4를 각각 포함한다. 애노드 재료 2는 인돌 고분자 화합물이다. 캐소드 재료 4는, 프로톤의 흡착 및 탈착에 동반한 반응을 통해 전하를 저장할 수 있는 n-도핑된 고분자 화합물, 예컨대 퀴녹살린 고분자 화합물 또는 프로톤의 흡착 및 탈착을 통해 반응하는 다른 고분자 화합물을 포함한다. 상기 고분자 화합물 전극 및 프로톤의 존재 하에 활성인 전극은 각각 집전체 1, 1'에 형성된다. 애노드 재료 2 및 캐소드 재료 4는 서로에 대해 마주보도록 배열되며, 전해액을 함침시킨 세퍼레이터 3 또는 겹 전해를 또는 고체 전해물이 삽입되며, 전해액은 프로톤을 함유한다. 프로톤의 존재하에 활성이라면, 임의의 캐소드 재료를 사용할 수 있다.

(반응식 1) 에서 음이온의 도핑 및 탈-도핑을 동반한 반응을 한다. 본 발명에서는, 사이클성이 우수한 고전위축의 반응식 2 의 반응을 2차 전지 및 커패시터의 반응으로서 도입하여, 높은 기전력을 갖는 동시에 우수한 사이클성을 수득하는 것이 가능하다.

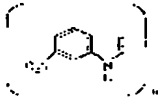
인물 고분자 화합물의 반응식 2 에서, 반응은 이온 크기가 작은 프로톤의 이동에만 동반한다. 본 발명은 가장 작은 이온 크기 및 더 큰 이동성을 갖는 프로톤의 이동에 동반되는 반응을 도입한다. 따라서, 빠른 충전 및 방전이 가능한 2차 전지 및 커패시터를 수득하는 것이 가능하다.

하기의 구체적인 실시예로서 본 발명을 상세히 설명하지만, 본 발명은 재료 및 전지의 구성 등, 본원에 기재한 구성에 한정되지 않는다.

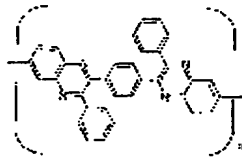
실시예 1

애노드 재료 2 로서 하기 화학식 2 로 나타내어지는 폴리(6-니트로인돌)을 사용하고; 캐소드 재료 4 로서 하기 화학식 3 으로 나타내어지는 폴리페닐퀴녹살린을 사용하며; 전해액으로서 40 % 황산 (5.3 mol/l) 을 사용하여 2차 전지를 제조하였다 :

화학식 2



화학식 3



폴리(6-니트로인돌)을 75:25 의 중량비로 전도성 보조제로서 결정성 탄소와 혼합하고, 디메틸포름아미드를 첨가하여 폴리(6-니트로인돌)을 용해시키고, 120°C 에서 건조시킨다. 이어서 혼합물을 분쇄하고, 40 % 황산 (5.3 mol/l) 전해액을 첨가하여 전극 페이스트를 제조한다. 상기 페이스트를 두께 $500 \mu\text{m}$ 의 가스켓 5 로 집전체 1 위에 피복하여 애노드 재료 2 의 전극을 수득한다.

캐소드 재료 4 의 전극의 제조를 위해, 폴리페닐퀴녹살린을 전도성 보조제로서 Ketjenblack 과 75:25 의 중량비로 혼합하고, 40 % 황산 (5.3 mol/l) 을 첨가하여 전극 페이스트를 제조한다. 상기 페이스트를 애노드와 유사한 가스켓 5 로 집전체 1' 위에 피복한다.

각각의 전극을 1370 kPa (14 kgf/cm^2) 의 압력으로 가압하여 여분의 황산을 제거한다. 이어서, 40 % 황산 (5.3 mol/l) 을 혼합하여 함유한 세퍼레이터 3 을 애노드 재료 2 및 캐소드 재료 4 사이에 끼워 도 1 에 나타낸 2차 전지를 제조한다.

본 실시예에서 애노드 재료로서 사용된 폴리(6-니트로인돌)은 40 % 황산 수용액 중에 황산 이온을 도핑한 상태로, 반응식 2 에 상응하는 프로톤의 흡착 및 탈착에 동반하는 산화 환원 반응이 약 900 내지 1200 mV vs. Ag/AgCl 에서 진행된다. 폴리페닐퀴녹살린은 동일한 용액중에 약 -100 내지 100 mV vs. Ag/AgCl 에서 산화 환원 반응이 진행된다. 따라서 2차 전지에 대해, 1.2 V 의 기전력으로서, 1 내지 100 mA/cm^2 의 정전류 충전 및 방전 시험을 수행하였다.

2차 전지로부터의 결과를 표 1 에 나타내었으며, 방전 곡선을 도 3 에 도시하였다. 실시예 1 의 2차 전지는 충전 및 방전 전류 밀도 1 내지 100 mA/cm^2 에서 79 내지 65 mAh/g 가 수득되었다. 폴리(6-니트로인돌)의 이론적 용량은 84 mAh/g 이며, 충전 및 방전 전류 밀도 1 mA/cm^2 에 있어서의 용량 출현율은 94 % 로서, 매우 높은 반응률이다. 또한 100 mA/cm^2 충전 및 방전 전류 밀도에서의 방전 용량은, 1 mA/cm^2 에 대해 82 % 의 용량을 유지하였다. 이는 상기 2차 전지가 빠른 충전 및 방전 특성에 있어서 우수하다는 것을 나타낸다.

표 1 은 10 mA/cm^2 의 충전 및 방전 전류 밀도, 25°C 및 60 % 방전 심도에 있어서의 사이클 특성을 나타낸다. 2차 전지의 초기 용량으로부터 80 % 까지의 사이클 수는 24,000 사이클이며, 매우 탁월한 사이클 특성을 나타낸다.

2차 전지는 기전력이 1.2 V 이고, 비교예 1 의 2차 전지와 비교하여 0.8 V 가 향상되었으며, 또한 탁월한 사이클 특성을 갖는다. 100 mA/cm^2 의 빠른 충전 및 방전에서, 용량 감소율은 82 % 로서, 1 mA/cm^2 에서와 비교하여 매우 작다. 이는, 상기 2차 전지가 빠른 충전 및 방전 특성에 있어서 탁월한

다른 것을 나타낸다.

[표 1]

	전해액	도판트	애노드의 반응에 관 련된 이온	전압 (V)	용량 (mAh/g)			사이클 특 성 (사이클)
					충방전 전 류밀도 1mA/cm ²	충방전 전 류밀도 10mA/cm ²	충방전 전 류밀도 100mA/cm ²	
실시예 1	수용액	SO42-	H+	1.2	79	76	65	24,000
실시예 2	수용액	SO42-	H+	1.3	85	84	77	15,000
실시예 3	PC 용액	ClO4-	H+	2.2	67	63	52	12,000
비교예 1	수용액	SO42-	H+	0.4	16	16	11	20,000
비교예 2	수용액	SO42-	HSO4- 또는 SO42-	0.9	29	22	13	125

애노드 재료 중 폴리(6-니트로인돌)의 함량을 변화시켜 1 mA/cm² 에서 다른 충전 및 방전 시험을 수행하였다. 결과를 표 2 에 나타내었다.

[표 2]

폴리(6-니트로인돌) (중량%)	용량 (mAh/g)	용량 (mAh/cc)
30	81	8
45	81	14
60	79	21
75	79	53
90	63	52
95	51	45

전해액 중 황산 농도를 변화시켜 1 mA/cm² 에서의 충전 및 방전 시험을 추가로 수행하였다. 결과를 표 3 에 나타내었다.

[표 3]

황산 농도 (mol/l)	용량 (mAh/g)
0.001	51
0.01	57
0.1	88
1	81
3	79
5	78
7	65
18	36

실시예 2

애노드 재료로서 폴리(5-시아노인돌)를 사용하고; 캐소드 재료로서 폴리페닐퀴논살린을 사용하며; 전해액으로서 40 % 황산 수용액을 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 2차 전지를 제조하였다.

애노드 재료로서 사용된 폴리(5-시아노인돌)은, 전해액 중에서 황산 이온을 도핑시킨 상태에서, 반응식 2 에 상응하는 프로톤의 흡착 및 탈착을 동반하는 반응이 약 1000 내지 1300 mV vs. Ag/AgCl 에서 진행되었다. 따라서, 2차 전지의 기전력을 1.3 V 로서, 1 내지 100 mA/cm² 의 정전류 충전 및 방전 시험을 수행하였다.

2차 전지로부터 얻은 결과를 표 1 에 나타내었으며, 방전 곡선을 도 4 에 도시하였다. 또한, 실시예 1 및 3 의 10 mA/cm² 에서의 방전 곡선을 도 4 에 도시하였다.

17610

출력 일자: 2003/7/26

발송번호 : 9-5-2003-028086799

수신 : 서울 종로구 내자동 219 한누리빌딩(김&

발송일자 : 2003.07.25

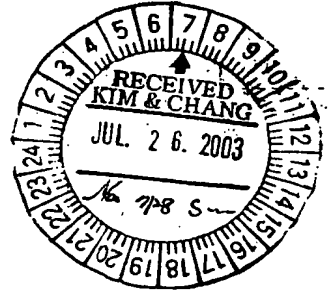
장 특허법률사무소)

제출기일 : 2003.09.25

주성민 귀하

110-053

특허청 의견제출통지서



출원인 명칭 엔이씨 도킨 가부시끼가이샤 (출원인코드: 519980624403)

주소 일본 미야기켄 센다이시 다이하쿠쿠 고리야마 6쵸메 7-1

대리인 성명 주성민 외 1 명

주소 서울 종로구 내자동 219 한누리빌딩(김&장 특허법률사무소)

출원번호 10-2001-0057088

발명의 명칭 인들게 화합물을 이용하는 2차 전지 및 콘덴서

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다.(상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장승인 통지는 하지 않습니다.)

[이 유]

이 출원의 특허청구범위 제1항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조 제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

본원은 청구범위 제1항의 기재사항을 요지로 하는2차전지에 관한 것이나, 전극활성물질로서 인돌 고분자 화합물을 사용한 2차전지 및 커패시티가 한국등록특허 374679호(2003.02.20)에 공지되어 있는 바, 당업자라면 상기 인용문헌에 의하여 용이하게 발명할 수 있습니다.

[참 부]

첨부1 한국등록특허공보 0374679호(2003.03.04) 1부 끝.

2003.07.25

특허청

심사4국

반도체1심사담당관실

심사관 고흥열



출력 일자: 2003/7/26

<<안내>>

귀하께서는 특허법 제47조제2항의 규정에 의거 특허출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위이내에서 명세서 등을 보정할 수 있음을 알려드립니다. 문의사항이 있으시면 ☎ 042-481-5720 로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허행정의 구현을 위하여 최선을 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

▶ 홈페이지(www.kipo.go.kr)내 부조리신고센터

T. ME491

提出期日：2003. 9. 25

特許庁
意見提出通知書

出願人 氏 名 エヌイーシートーキン株式会社
住 所 日本宮城県仙台市太白区郡山6丁目7-1
代理人 氏 名 朱成民 外1人
住 所 ソウル市鍾路区内資洞219ハンヌリビル(金&張特許法律事務所)
出願番号 10-2001-0057088
発明の名称 Secondary Battery and Capacitor Utilizing Indole Compounds

本出願に対する審査結果、下記の拒絶理由があり、特許法第63条の規定に基づいてこれを通知するので、意見があるか補正を行う必要がある場合には前記提出期日までに意見書[特許法施行規則別紙第25号の2書式]または/及び補正書[特許法施行規則別紙第5号書式]を提出されたい(前記提出期日に対し、毎回1ヶ月単位で延長を申請することができ、この申請に対し、別途の期間延長承認通知はしない)。

[理由]

この出願の特許請求の範囲第1項に記載された発明は、その出願以前にこの発明が属する技術分野における通常の知識を有する者であれば、以下に指摘されたことにより容易に発明できるものであるため、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記

本願は請求範囲第1項の記載事項を要旨とする二次電池に関するものであるが、電極活性物質としてインドール高分子化合物を使用した二次電池及びキャパシタが韓国登録特許第374679号(2003. 03. 04)に公知されているため、当業者であれば前記引用文献により容易に発明することができる。

[添付]

添付1 韓国登録特許第374679号(2003. 03. 04)1部

2003. 7. 25

特許庁 審査4局
半導体1審査担当官室 審査官 コ・ホンヨル